

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-19006

(24) (44)公告日 平成8年(1996)2月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F.I	技術表示箇所
C 07 B 31/00		7419-4H		
41/02	Z	7419-4H		
C 07 C 29/141				
31/02		9155-4H		
31/18		9155-4H		

請求項の数4(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-149539
(22)出願日	平成5年(1993)6月21日
(65)公開番号	特開平6-87763
(43)公開日	平成6年(1994)3月29日
(31)優先権主張番号	P 42 20 783:5
(32)優先日	1992年6月25日
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(71)出願人	590000145 ヘキスト・アクチングゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフルト・アム・マイン(番地なし)
(72)発明者	ヴォルフガング・ヘーフス ドイツ連邦共和国、オーバーハウゼン、アン・デア・シュレンケ、7
(72)発明者	トーマス・ミュラー ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、マルダーヴェーク、2
(74)代理人	弁理士 江崎 光史(外3名)

審査官 西川 和子

(54)【発明の名称】 ガス相において触媒作用により有機化合物を水素化する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス相において触媒作用により有機化合物を水素化する方法において、水素化反応器(4)を離れる、反応生成物を含めた循環ガスは該装置中での圧力低下に優る十分な圧力に圧縮機(5)において冷却なしで圧縮され、出発材料を過熱器(3)で反応温度まで加熱し、次に熱ガス-熱交換器中に反応成分に対して向流状態で導かれ、そしてその結果として更に冷却されて、反応生成物が十分に凝縮されそして、新しいガス及び出発材料を加えた後に、浄化カラム(2)を経て水素化反応器(4)に戻されるごとを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 有機化合物が飽和-または不饱和-アルデヒド類またはヒドロキシアルデヒド類である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 凝縮液を集めるための補助手段(16)

を有する管(13)、管(13)上での凝縮液の受け器として設計された邪魔板(17)、及び凝縮液を流出するのに働く浸漬管(14)を有する、請求項1に記載の方法を行うための熱ガス-熱交換器。

【請求項4】 凝縮液を集めるための補助手段(16)がらせん状の溝またはワイヤー・コイルである請求項3に記載の熱ガス-熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は触媒作用による有機化合物の水素化、特にアルデヒド類及びヒドロキシアルデヒド類を水素化し、ガス相において一価アルコールまたは多価アルコールを得ることに関する。

【0002】

【従来の技術】 工業的態様では、飽和または不饱和のア

ルデヒド類またはヒドロキシアルデヒド類の様な有機化合物の水素化は一般に、アルデヒドに対して過剰の水素を用いて連続的に行われる。通常は不活性物質及び安定物質を含む水素の一部が分離除去され、そしてその分離量と消費量が新しいガスにより補充された後に、反応していない水素を再び水素化反応器に循環させる（循環ガス）。

【0003】全工程は下記の個々の段階において慣習的に進行し、その際勿論、変更することも個々の必要条件に合わせることも可能である。即ち、補充ガス及び循環ガスの水素を系内で起こる圧力低下に勝る程に圧縮する。同時に、但し互いに別々に水素及び水素化される出発材料を熱交換器に導入する。ここで反応成分は反応生成物により事前に加熱され、これらがガス状態で存在しない場合には、少なくともその1部分は蒸発され、一方、反応生成物は冷却し、高沸点成分が凝縮する。蒸発していない反応成分は、取り除かれる少量の液体割合となるまで次の熱交換においてガス相に転化され、最終的に過熱器において反応温度まで過熱され反応器に供給される。ここで水素化はほぼ一定の温度で行われ、そして水素化の間に放出する熱は蒸気を発生させるために利用される。この熱い生成物を上記の熱交換器に通し、次に凝縮器に通す。上記に概略された段階での水素化工程処置は、例えば、Ullmann's Encyklopaedie der technischen Chemie, 第3刊(1953), 778-779頁にブタノールを得るためにクロトナルデヒドの水素化について記載されている。

【0004】実地において、全工程の熱を節約することは、可能な限り高いエネルギー効率を達成するために本質的に重要である。更に触媒の活性が、ガス状反応成分により水素化反応器に持ち込まれる異物により損なわれることを防がねばならない。この目的のためには、とりわけ、水素化反応器に向かう生成物の流れから副生成物を可能な限り完全に取り除く必要がある。

【0005】水素化装置中の比較的大きい圧力低下が圧縮機のガス出口の温度を上げてしまい、そしてその影響として、熱交換器においての熱の伝達を減じてしまうことをここに発見した。更に、熱交換器を水平に配置すると反応生成物の凝縮が改善されることが知られていたのだが、これは熱交換器の管側での熱の移動を決定的に減じてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】それ故本発明の課題は、上記の欠点を除いた、有機化合物の水素化方法を発展させることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガス相において有機化合物の触媒作用による水素化の方法からなる。これは、ガス相において触媒作用により有機化合物を水素化する方法において、水素化反応器（4）を離れる、

反応生成物を含めた循環ガスは該装置中での圧力低下に優る十分な圧力に圧縮機（5）において冷却なしで圧縮され、出発材料を過熱器（3）で反応温度まで加熱し、次に熱ガス-熱交換器中に反応成分に対して向流状態で導かれ、そしてその結果として更に冷却されて、反応生成物が十分に凝縮されそして、新しいガス及び出発材料を加えた後に、浄化カラム（2）を経て水素化反応器（4）に戻されることを特徴とする。

【0008】この新規な方法は、系に供給されるエネルギーまたは系内で発生したエネルギーを良好に利用することを保証し、そして更に反応生成物に含まれる価値の高い物質及び副生成物を循環ガスから非常に良く分離することを保証したため、触媒が特に高沸点物質の沈殿物により汚染されることがなくなった。

【0009】反応生成物を含む循環ガスを反応器を通過後に圧縮することが、圧縮器だけその熱含有量を増大させる。その熱エネルギーは、出発材料、例えばアルデヒド及び水素を過熱器で反応温度まで加熱するのに利用される。非常に低い滞留時間を維持することによって、熱により反応生成物が場合によって損傷するのが回避される。過熱器を通過したガスは、流下フィルム蒸留器として設計された熱ガス-熱交換器に導入される。ここにガスは向流状態で案内される、蒸発する反応成分により接続的に冷却され、その結果水素化生成物が凝縮する。ガス流の温度の更なる低下は下流の濃縮器において成され、ここで残っていた水素化生成物が分離される。不活性物質及び安定物質の含量を制限するために、少量の循環ガスをガス流から排気ガスとして分離除去する。はるかに多い大部分の循環ガス——本質的に水素、及び不活性物質及び安定物質の他に少量の凝縮できない反応生成物——を熱ガス-熱交換器に戻し、同様に導入した出発材料と混合し、そして次に浄化カラムに適用する。ここで出発混合物は、多数の平衡段階を用いて精留する。下流のデフログメーターにおいて、ガス流中の高沸点成分の凝縮が完成される。本発明の方法で浄化カラムを使用することから、水素化生成物より高沸点を有する成分を反応器に導入させないこと及びそれ故触媒に入り込ませないことを確実とする。水素化で消費された水素に替わる新しい水素は、浄化カラムの再沸器に導入され、ここで生成物を保護するために沸騰温度を下げ、そして過熱器に導入し引き続いて水素化反応器に導入する。

【0010】本発明による方法の好ましい実施形態では、使用する熱ガス-熱交換機としては物質流が向流状態で案内される——この種の装置には特殊な方法操作——特別に組み立てられた流下フィルム蒸留器が使用される。それ故、交換機管のジャケットへの熱移動を最適にするために特殊な手段が必要である。本発明では、該管は外側にらせん状の溝またはワイヤー・コイル状の針金を備えつけられる。液体は、その表面張力により好

適に溝またはワイヤー・コイル状の針金に集まり、十分な自由交換表面が凝縮のために準備される。熱交換管の邪魔板は、凝縮液收集器として設計されている。それぞれの邪魔板は、熱交換器の脚部の凝縮液に浸漬される浸漬管を経る吐出口を有する。

【0011】以下の図において、新規の方法及び該方法を実行するために使用する熱交換器を説明する。図1は新規方法の図解を、図2は本発明に関する好適に使用される熱ガス-熱交換器の1つの実施形態をそして図3は熱ガス-熱交換器の熱交換管の構造を詳細に示す。

【0012】図1の方法では、水素化される出発材料は、向流状態で導かれた反応生成物により熱ガス-熱交換器(1)において加熱され、そして再び循環する水素及び別に導入された新しい水素と共に浄化カラム(2)を経て過熱器(3)に導入される。過熱器で反応温度まで加熱された混合物は、反応器(4)において反応させられる。反応生成物は圧縮機(5)において装置中での圧力低下に勝るために圧縮させられ、そして過熱器

(3)で冷却された後、熱ガス-熱交換器(1)に導入される。ここで反応生成物は出発材料を加熱しながら更に冷却され、そして凝縮により、ガス相と液相への分離が行われる。ガス相は凝縮器(6)に通され、ここでガス熱-交換器を通過したガス相の内、更に凝縮可能な成分が分離される。凝縮器の排ガスは熱ガス-熱交換器に戻される。

【0013】図2に示される熱ガス-熱交換器の実施形態において、高温反応生成物は連結部分(10)を経て該熱交換器に導入される。邪魔板(17)によって、連結部分(7)または連結部分(8)を経て導入される冷たい液状-及びガス状-出発材料に対して交さ向流状態で導かれる。液状出発材料は、公知の分配装置の作用下で、管(13)の内側に薄い膜を形成する。

【0014】高温反応生成物はその露点において熱含量を低温出発材料に伝達そしてその工程の間に一部分が凝縮し、その一方で出発材料の液体部分が蒸発する。加熱された出発材料は連結部分(11)を経てこの装置を通過する。冷却された反応生成物は連結部分(9)の所でガス状態でそして連結部分(12)の所で凝縮液として取り出される。上記の手段の導入によって、出発材料の出口の温度は反応生成物の出口の温度より高くなる。

- (1) . . . 热ガス-热交換器
- (2) . . . 浄化カラム
- (3) . . . 過熱器
- (4) . . . 水素化反応器
- (5) . . . 圧縮器
- (6) . . . 凝縮器
- (7) . . . 出発材料導入用連結部分
- (8) . . . 出発材料導入用連結部分
- (9) . . . ガス状反応生成物排出用連結部分

図2に示される種の熱ガス-熱交換器により、良好な熱伝達に貢献する短い凝縮区間及び薄い凝縮膜が確実とされる。本目的には、液集め受け器としても働く邪魔板

(17)により凝縮液を誘導する必要がある。即ちこれは浸漬管(14)により行われる。

【0015】図3は、凝縮液を集めるための垂直に立つ外側部、そして凝縮液を流出させる熱交換管(13)に対する密封部及び凝縮液の搬出に役立つ浸漬管(14)部を備えた邪魔板の詳細な構造を示す。管(13)は外側の表面に凝縮液を集めるための補助手段(16)、例えば自由な凝縮面積を増大することで知られるらせん状の溝またはワイヤー・コイル状の針金を有する。

【実施例】本発明に従う水素化反応：

出発材料としての2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパノール2655kg/hと水素43.6kg/hを本発明の水素化システムに導入し、ニッケル合金を基とする触媒の存在下に、140℃の温度及び1.3barの圧力で水素化を行い2, 2-ジメチル-3-ブロパンジオールを生成させた。出発材料1kg当たり125.8kcalの水素化反応熱が発生した。反応生成物の浄化のためには、20.6kcal/kgの熱エネルギーを浄化カラムに導入する必要があった。循環ガスは、反応生成物20.3重量%、水素12.7重量%、水12.5重量%、イソブタノール15.4重量%及び不活性物質3.9重量%を含んでいた。

従来技術に従う水素化反応

出発材料1kg当たり252kcalの熱エネルギー、つまり本発明の方法よりも12倍もの熱エネルギーに相応するエネルギーを浄化カラムに導入する必要があった。更に、循環ガスは、かなり高い割合の異物、つまり出発材料に対して2.36重量%の異物を含み、これは本発明においては6.6重量ppmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の方法の1実施態様を示すフローシートである。

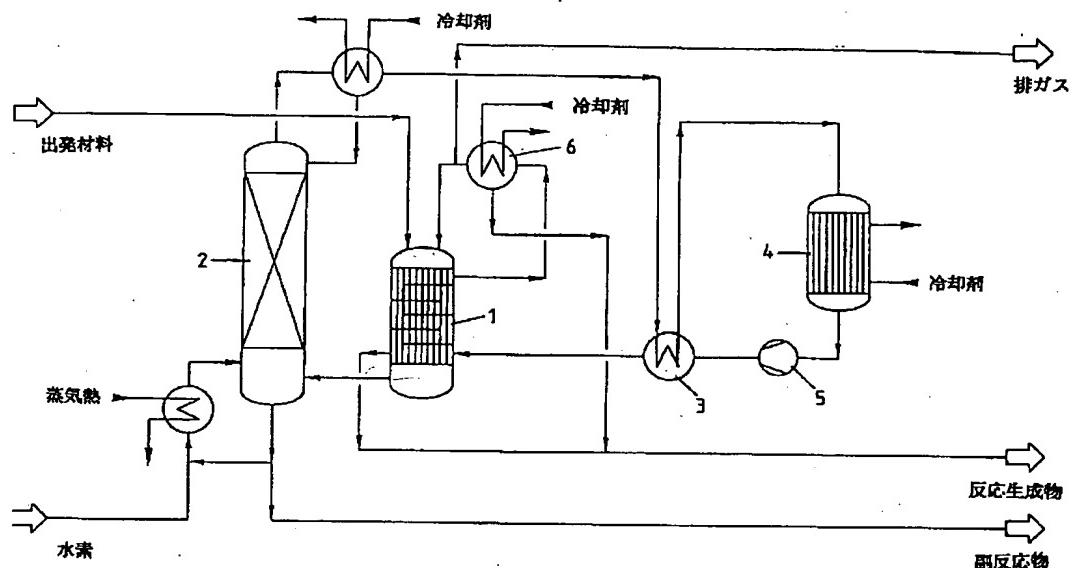
【図2】図2は本発明で使用される熱ガス-熱交換器の1実施態様を示す構造図である。

【図3】図3は熱ガス-熱交換器で使用される邪魔板の構造図である。図中の記号は以下を意味する：

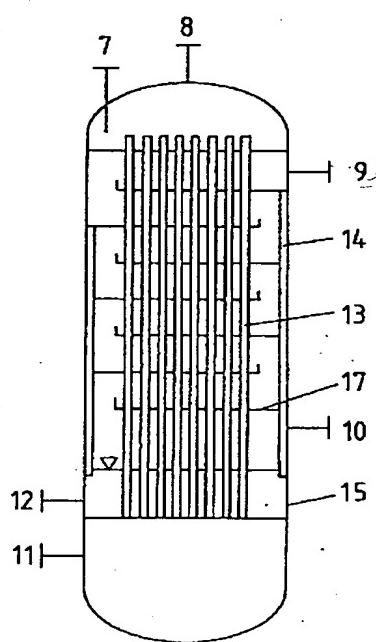
- (11) . . . 出発材料排出用連結部分
- (12) . . . 液状反応生成物流出用連結部分
- (13) . . . 热交換管
- (14) . . . 浸漬管
- (15) . . . 热交換器の外郭
- (16) . . . らせん状の溝またはワイヤー・コイル状の針金
- (17) . . . 邪魔板

(10) 反応生成物導入用連結部分

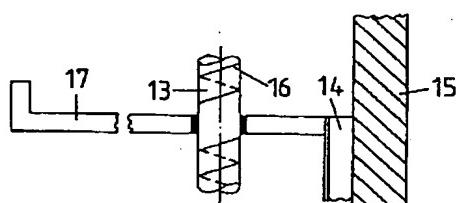
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 07 B 61/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 0